

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

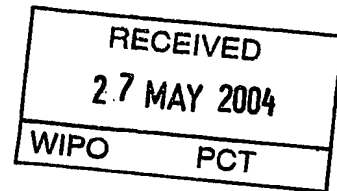
31. 3. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月 1日

出願番号
Application Number: 特願2003-285041
[ST. 10/C]: [JP 2003-285041]



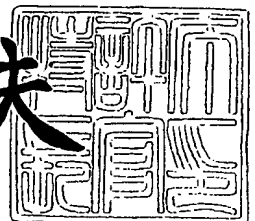
出願人
Applicant(s): 理学電機工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 5月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 6148
【提出日】 平成15年 8月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G01N 23/223
G01N 1/28

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高槻市赤大路町 1 4 番 8 号 理学電機工業株式会社内
【氏名】 森山 孝男

【発明者】
【住所又は居所】 大阪府高槻市赤大路町 1 4 番 8 号 理学サービス株式会社内
【氏名】 井上 未知子

【特許出願人】
【識別番号】 000250351
【氏名又は名称】 理学電機工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100087941
【弁理士】
【氏名又は名称】 杉本 修司

【選任した代理人】
【識別番号】 100086793
【弁理士】
【氏名又は名称】 野田 雅士

【選任した代理人】
【識別番号】 100112829
【弁理士】
【氏名又は名称】 堤 健郎

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 012793
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 9911693

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

液体試料を前処理して含有成分を蛍光X線分析するために用いられる蛍光X線分析用試料保持具であって、

輪状の台座と、

その台座に保持される周辺部およびX線を透過させるための透過部を有する厚さ $10\ \mu\text{m}$ 未満の疎水性フィルムと、

その疎水性フィルムの透過部に貼付された厚さ $1\ \mu\text{m}$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下のシート状の液体吸収材とを備え、

その液体吸収材に前記液体試料が滴下されて乾燥されることにより、前記含有成分を保持する蛍光X線分析用試料保持具。

【請求項 2】

請求項 1 において、

前記疎水性フィルムが、ポリエステル、ポリプロピレンおよびポリイミドの一群から選ばれた 1 つからなり、

前記液体吸収材が、紙からなる蛍光X線分析用試料保持具。

【請求項 3】

請求項 2 において、

前記液体吸収材が、多孔質の粉末を含有する紙からなる蛍光X線分析用試料保持具。

【書類名】明細書

【発明の名称】蛍光X線分析用試料保持具

【技術分野】

【0001】

本発明は、液体試料を前処理して含有成分を蛍光X線分析するために用いられる蛍光X線分析用試料保持具に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、液体試料を前処理して含有成分を蛍光X線分析するための技術として、ろ紙に液体試料を滴下して乾燥させることにより含有成分を濃縮し、かつ保持させるろ紙点滴法がある。しかし、ろ紙の厚さは数100 μ mあるため、1次X線の散乱線が多く発生してバックグラウンドが高くなる。また、ろ紙の液体吸収力では、一回に50～100 μ l程度しか液体試料を滴下させることができず、含有成分が微量な場合、ろ紙の変形が過度にならない範囲で滴下と乾燥を繰り返しても、ろ紙に凝縮させた含有成分から発生して検出器に取り込まれる蛍光X線の強度が不十分となる。換言すれば、検量線傾き（液体試料中の含有成分の濃度を示す検量線式において、蛍光X線強度にかかる定数）が十分には小さくない。したがって、次式（1）、（2）に示す検出限界（LLD）が、例えば環境分析に必要な重元素領域において数100ppb程度であり、十分とはいえない。

【0003】

$$LLD = 3 \times b \times \sigma_{BG} \quad \dots (1)$$

【0004】

$$\sigma_{BG} = (I_{BG} / (1000 \times t))^{1/2} \quad \dots (2)$$

【0005】

ここで、 b は検量線傾き、 I_{BG} はバックグラウンドのX線強度（kcps）、 t は測定時間（s）であることから、限られた測定時間内でかつ一定の印加電圧、電流で検出限界を向上させるには、液体試料中の含有成分を濃縮し、感度を上げて検量線傾きを向上させる（検量線傾きの値を小さくする。換言すれば、含有成分をより多く凝縮し、そこから発生して検出器に取り込まれる蛍光X線の強度を大きくする）方法と、バックグラウンドのX線強度を小さくする方法がある。

【0006】

これに基づいて検出限界を向上させるべく、厚さ0.5 μ m程度のポリマーフィルムにカーボンなどの蒸着膜を形成して、その蒸着膜を形成した部位に液体試料を滴下して乾燥させることにより含有成分を保持させる技術がある（特許文献1参照）。

【特許文献1】特開2003-90810号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかし、蒸着膜はきわめて薄く、しかも液体試料を均一に凝縮させるために蒸着膜の直径を約2mmまでとしているので、一回に滴下できる量は、ろ紙の場合の滴下量の同等以下となる。したがって、ろ紙よりも薄いポリマーフィルムおよび蒸着膜の使用によりバックグラウンドは低くなるものの、得られる蛍光X線の強度は増大しないため、検出限界の向上は十分ではない。また、小面積の蒸着膜では、滴下、乾燥を繰り返して含有成分を多く凝縮させても、安定して保持できないばかりか、含有成分の結晶化などにより散乱線が多く発生してバックグラウンドが高くなるおそれもある。なお、滴下量を増やして蛍光X線の強度を増大させるために蒸着膜の面積を大きくすると、凝縮が不均一になり、蛍光X線の発生が不均一、不安定になる（特許文献1の段落0019）。

【0008】

本発明は前記従来の問題に鑑みてなされたもので、液体試料を前処理して含有成分を蛍光X線分析するために用いられる蛍光X線分析用試料保持具において、バックグラウンドを抑制するとともに、より大きい強度の蛍光X線を均一に発生させることにより、検出限

界を十分に向上できるものを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前記目的を達成するために、本発明にかかる蛍光X線分析用試料保持具は、液体試料を前処理して含有成分を蛍光X線分析するために用いられるものであって、輪状の台座と、その台座に保持される周辺部およびX線を透過させるための透過部を有する厚さ $10\mu\text{m}$ 未満の疎水性フィルムと、その疎水性フィルムの透過部に貼付された厚さ $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下のシート状の液体吸収材とを備え、その液体吸収材に前記液体試料が滴下されて乾燥されることにより、前記含有成分を保持する。

【0010】

本発明によれば、まず、1次X線が照射される疎水性フィルムおよび液体吸収材はいずれも十分に薄いので、散乱線を減少させてバックグラウンドを抑制できる。一方、疎水性フィルムに貼付された適切な厚さの液体吸収材で、十分な量の液体試料を保持して均一に凝縮できるので、より大きい強度の蛍光X線を均一に発生させることができる。したがって、検出限界を十分に向上できる。

【0011】

本発明においては、前記疎水性フィルムに、ポリエステル（例えばポリエチレンテレフタレート）、ポリプロピレンまたはポリイミドを用いるのが好ましく、前記液体吸収材に、紙を用いることができ、さらに、多孔質の粉末、例えばタルク（滑石の粉末）を含有する紙を用いるのが好ましい。

【発明を実施するための最良の形態】

【0012】

以下、本発明の一実施形態である蛍光X線分析用試料保持具について説明する。この試料保持具は、液体試料を前処理して含有成分を蛍光X線分析するために用いられるものであって、図1に示すように、疎水性フィルムを安定に保持するための例えばポリエチレン、ポリスチレンなどの樹脂材料からなる輪状の台座2と、その台座2に保持される周辺部3aおよびX線を透過させるための透過部3bを有する厚さ $10\mu\text{m}$ 未満の疎水性フィルム3と、その疎水性フィルムの透過部3bに貼付された厚さ $1\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下のシート状の液体吸収材4とを備え、その液体吸収材4に液体試料が滴下されて乾燥されることにより、液体試料の含有成分を濃縮し、保持する。

【0013】

図3に縦断面図を示すが、ここでは、疎水性フィルム3は、厚さ $1.5\mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレートからなり、直径が台座2の外径とほぼ同径の円形（図示と理解の容易のため、図では小さめに表している）で、周辺部3aが台座2に密着して保持されている。周辺部3aを除いた部分は、X線を透過させるための透過部3bである。図1と後述する図2では、台座2の内周は、疎水性フィルム3の下に隠れるので破線で示しているが、実際には透けて見える。また、ここでは、液体吸収材4は、あぶらとり紙のようにタルクを含有する厚さ数 μm の紙からなり、直径 1.8cm の円形で、例えばスプレーのり（成分はアクリルゴム（10%）、有機溶剤（54%）およびイソヘキサンガス（36%）で、噴射用高圧ガスはジメチルエーテル）を液体吸収材4の裏に吹き付けて、疎水性フィルム3の中央部に貼付する。貼付に用いる接着剤は、このスプレーのりに限らず、分析の障害とならないものであればよい。なお、図示と理解の容易のため、図で表した各部の厚さも実際の寸法とは異なる。

【0014】

この試料保持具を用いる前処理においては、図2に示すように液体吸収材4に液体試料1を滴下する。ここで、液体吸収材4の下および周囲には、疎水性フィルム3があるので、液体試料1は、液体吸収材4から下方や周囲に染み出すことがなく、かつ表面張力を利用して $200\mu\text{l}$ 以上 $600\mu\text{l}$ 程度まで滴下することができる。そして、液体試料1を滴下した試料保持具を乾燥させることにより、液体試料1の含有成分を液体吸収材4に吸着させて保持させる。その結果、外観は、滴下前の図1のようになる。この状態の試料保

持具を、従来のろ紙と同様に試料ホルダ（従来用いられている Al または Ti 製の中空カップで、下地からの散乱線の影響がないもの）に装着し、液体吸収材 4 の部位に 1 次 X 線を照射して蛍光 X 線分析を行う。

【0015】

図 4 に、従来のろ紙点滴法で滴下量をほぼ上限の $100\mu\text{l}$ とした場合の分析の定性スペクトルに、本実施形態の試料保持具を用いて滴下量を $500\mu\text{l}$ とした前処理による分析の定性スペクトルを重ねて示す。これによれば、本実施形態の試料保持具を用いれば、バックグラウンドを従来のろ紙の場合の半分以上に抑制できるとともに、より大きい強度の蛍光 X 線が得られることが明らかである。

【0016】

また、本実施形態の試料保持具を用いて滴下量を $500\mu\text{l}$ とした場合の、種々の元素の検出限界を表 1 に示す。

【0017】

【表 1】

単位: ppb

元素	検出限界	元素	検出限界
B	30 ppm	Zn	18
F	1 ppm	As	16
Na	76	Se	24
P	56	Sr	25
K	12	Mo	27
V	34	Ag	152
Cr	26	Cd	182
Mn	16	Sn	40
Fe	18	Sb	43
Co	17	Ba	105
Ni	20	Tl	81
Cu	19	Pb	76

【0018】


バックグラウンドが高いとともに滴下量の限度が $50\sim 100\mu\text{l}$ 程度の従来のろ紙点滴法の検出限界は、比較的良好な金属元素においても数 100ppb であるから、本実施形態の試料保持具によれば、検出限界がほぼ 1 桁以上向上することが分かる。また、表 1 に示した数値を、前記特許文献 1 の表 1 に示された数値と比較すると、クロムでやや劣るものの、他のすべての元素でより良好な値となっている。

【0019】

以上のように、本実施形態の蛍光 X 線分析用試料保持具によれば、まず、1 次 X 線が照射される疎水性フィルム 3 および液体吸収材 4 がいずれも十分に薄いので、散乱線を減少させてバックグラウンドを抑制できる。一方、疎水性フィルム 3 に貼付された適切な厚さの液体吸収材 4 で、十分な量の液体試料 1 を保持して均一に凝縮できるので、より大きい強度の蛍光 X 線を均一に発生させることができる。したがって、検出限界を十分に向上できる。

【0020】

なお、液体吸収材 4 は、疎水性フィルム 3 に貼り付けられることにより常に一定のテンションがかかっているため、例えば含有成分がきわめて微量である場合に、滴下、乾燥を繰り返して含有成分を多く凝縮させても、均一かつ安定に保持できる。また、従来の小面



積の蒸着膜では、結晶化などにより十分均一に含有成分を凝縮させることは容易でないが、本実施形態の保持具では、適切な厚さ、面積のシート状の液体吸収材 4 により、含有成分を十分均一に凝縮させることができるので、B、F、Na、P などの軽元素についても十分安定した定量分析が可能である。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図1】 本発明の一実施形態である蛍光 X 線分析用試料保持具の斜視図である。

【図2】 同試料保持具に液体試料を滴下した状態を示す斜視図である。

【図3】 同試料保持具の縦断面図である。

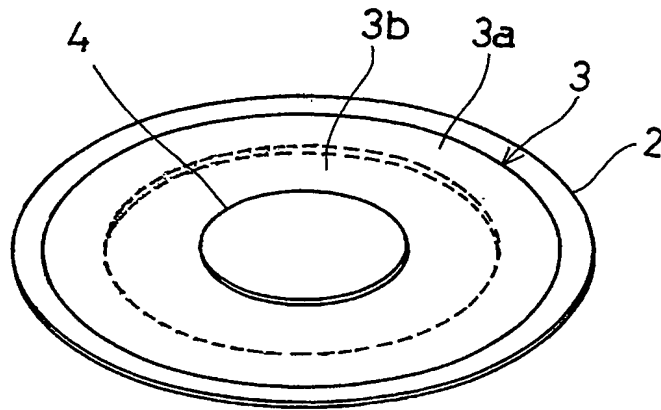
【図4】 同試料保持具を用いた分析による定性スペクトルを従来のろ紙を用いた分析による定性スペクトルと比較したグラフである。

【符号の説明】

【0022】

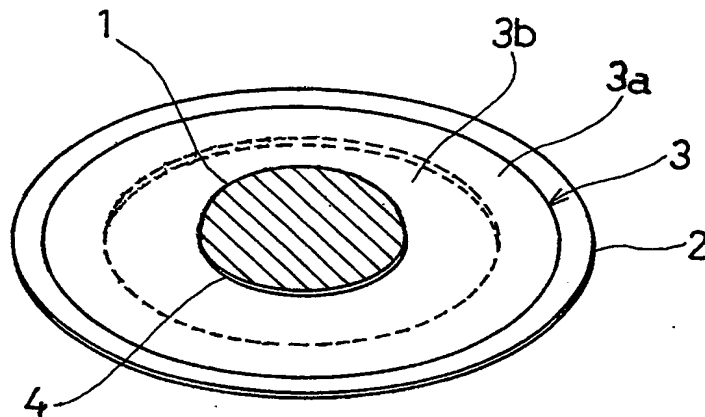
- 1 液体試料
- 2 台座
- 3 疎水性フィルム
- 3 a 疎水性フィルムの周辺部
- 3 b 疎水性フィルムの透過部
- 4 液体吸収材

【書類名】 図面
【図 1】

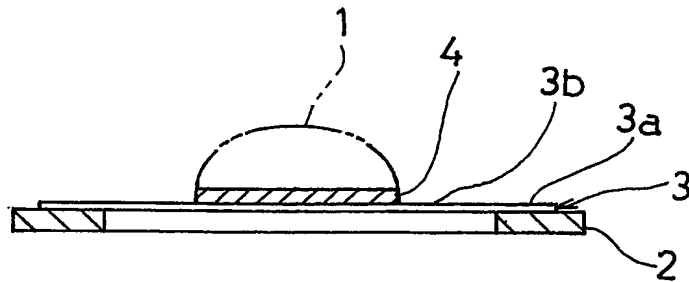


- | | |
|-----------|----------------|
| 1：液体試料 | 3a：疎水性フィルムの周辺部 |
| 2：台座 | 3b：疎水性フィルムの透過部 |
| 3：疎水性フィルム | 4：液体吸収材 |

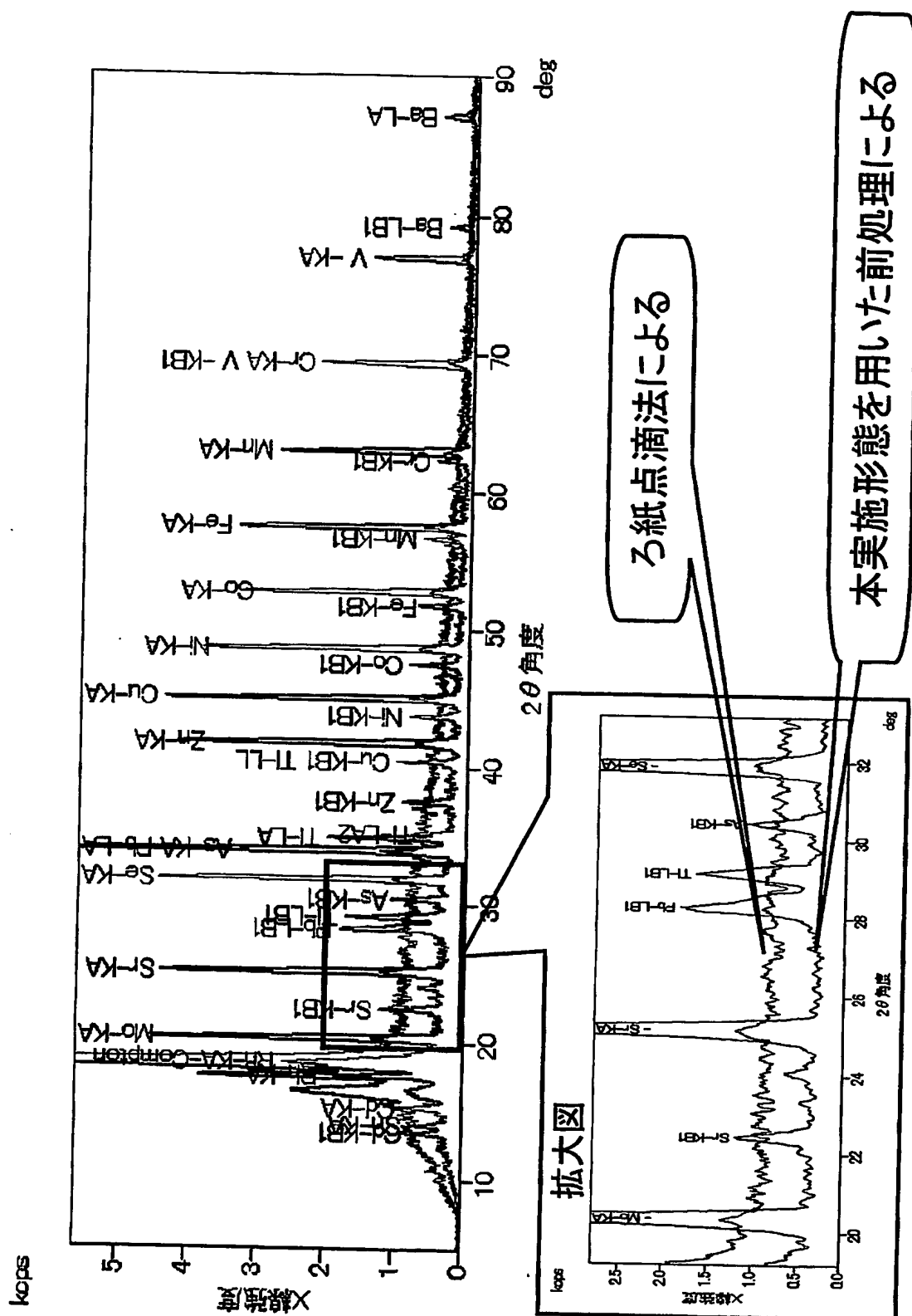
【図 2】




【図 3】



【図 4】



本実施形態を用いた前処理による



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 液体試料を前処理して含有成分を蛍光X線分析するために用いられる蛍光X線分析用試料保持具において、バックグラウンドを抑制するとともに、より大きい強度の蛍光X線を均一に発生させることにより、検出限界を十分に向上できるものを提供する。

【解決手段】 液体試料1を前処理して含有成分を蛍光X線分析するために用いられるものであって、輪状の台座2と、その台座2に保持される周辺部3aおよびX線を透過させるための透過部3bを有する厚さ10 μ m未満の疎水性フィルム3と、その疎水性フィルム3の透過部3bに貼付された厚さ1 μ m以上100 μ m以下のシート状の液体吸収材4とを備え、その液体吸収材4bに前記液体試料1が滴下されて乾燥されることにより、前記含有成分を保持する。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 3 - 2 8 5 0 4 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 5 0 3 5 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府高槻市赤大路町 1 4 番 8 号

氏 名

理学電機工業株式会社